

УДК 661.693.2

ГИДРОКСИД И ОКСИД ГЕРМАНИЯ(IV): МЕТОД СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.Е. Никишина[@], доцент, Е.Н. Лебедева, старший научный сотрудник, А.В. Пилецкий, студент, Д.В. Дробот, заведующий кафедрой

*Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
[@]Автор для переписки, e-mail: helena_nick@mail.ru*

Предложен вариант метода получения гидроксида германия(IV), сочетающий достоинства гетерофазного метода синтеза и использование в качестве предшественника иодида германия GeI_4 . Представлены результаты изучения физико-химических свойств гидроксида германия $GeO(OH)_2$ – исходного соединения для синтеза функциональных материалов на основе диоксида германия.

Ключевые слова: германий, гидроксид, диоксид, термическое разложение, полиморфные превращения, плотность, размер частиц.

HYDROXIDE AND OXIDE OF GERMANIUM(IV): SYNTHESIS AND CHEMICAL-PHYSICAL PROPERTIES

Е.Е. Nikisihina[@], Е.Н. Lebedeva, А.В. Piletsky, D.V. Drobot

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia
[@]Corresponding author e-mail: helena_nick@mail.ru*

Our work is focused on a development of physical-chemical backgrounds and methods of controlled synthesis of germanium hydroxide $GeO(OH)_2$, which is a precursor for the synthesis of functional materials based on germanium oxide. The method of controlled synthesis of germanium hydroxide by heterophase interaction ammonia solution with germanium tetraiodide was elaborated. It yields hydroxide with relatively low water content (~ 14 wt. %), which can be easily filtrated. The average germanium dioxide content is as higher as 86 wt.%. Physical-chemical properties of germanium hydroxide and products of thermal decomposition have been investigated by using of chemical and thermal analysis, gravimetric analysis, XRDA, IR-spectroscopy.

Keywords: hydroxide, dioxide, germanium, thermal decomposition, polymorphous transformations, density, grain size.

Введение

Основными областями применения диоксида германия являются ИК-оптика, солнечная энергетика, производство катализаторов и люминофоров. На рис. 1 представлена структура мирового потребления диоксида германия.

Диоксид является наиболее широко используемым химическим соединением германия, так как его наиболее важные неметаллические соединения

получают именно из диоксида [1, 2]. Диоксид германия является промежуточным продуктом в производстве чистого германия и его соединений. Он имеет показатель преломления 1.7, поэтому его применяют в линзах объективов для оптических микроскопов и для широкоугольных объективов. Диоксид прозрачен в спектре инфракрасного диапазона. Смесь диоксида германия и диоксида кремния используют в производстве оптических волокон [1, 2].

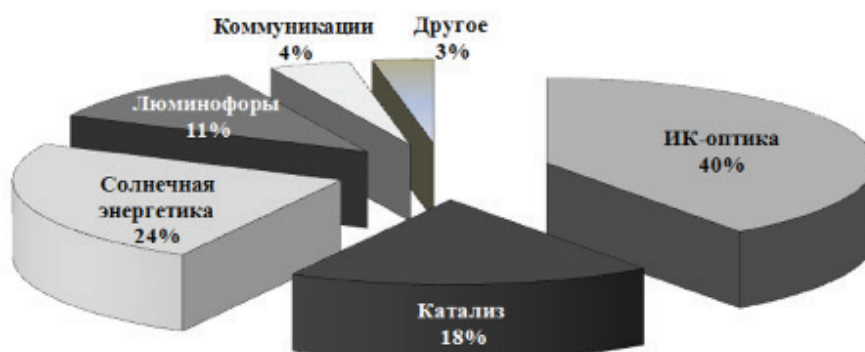


Рис. 1. Структура мирового потребления диоксида германия.

GeO_2 служит катализатором при изготовлении полиэтилентерфталевой смолы, его применяют в производстве полупроводниковых материалов и некоторых люминофоров [1,2].

Диоксид германия существует в двух кристаллических модификациях: тетрагональной (рутилоподобная фаза), которая обладает значительной плотностью и нерастворима в воде, и гексагональной (α -кварцеподобная фаза), легко растворимой (рис. 2). Для него характерны метастабильные равновесия, обусловленные переходом $\text{GeO}_2(\text{тетр.}) \rightarrow \text{GeO}_2(\text{гекс.})$. При температурах ниже 1000°C устойчивой модификацией является тетрагональная. Однако гексагональная кварцеподобная α -модификация GeO_2 без катализаторов практически не переходит при охлаждении в тетрагональную. В качестве катализаторов применяют Li_2CO_3 (1%) и KCl (1–5%) [3].

Тетрагональная фаза диоксида германия (пространственная группа $P4_2/mnm$) стабильна при комнатной температуре. Рутилоподобный GeO_2 имеет структуру, схожую со структурой стишовита (полиморфная модификация SiO_2) (рис. 2). Подобно стишовиту, в структуре тетрагонального диоксида германия две аксиальные связи внутри многогранника $[\text{GeO}_6]$ длиннее четырех экваториальных связей $\text{Ge}-\text{O}$: $1.902 \pm 0.001 \text{ \AA}$ и $1.872 \pm 0.001 \text{ \AA}$, соответственно [4].

Гексагональная фаза GeO_2 (пространственная груп-

па $P3_121$) стабильна при высокой температуре (рис. 2). И хотя она подобна α -кварцу, существует ряд отличий: в частности, тетраэдры $[\text{GeO}_4]$ более искажены из-за большого разнообразия значений углов $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ в тетраэдре, которые варьируются от 106.3° до 113.1° , угол $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ равен 130.1° . В α -кварце, напротив, углы $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в тетраэдре SiO_4 варьируются в узком интервале $108.3^\circ - 110.7^\circ$, а величина угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ составляет 144.0° . Эти различия играют большую роль в поведении SiO_2 и GeO_2 при высоких давлениях. У α -кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$) тетраэдры относительно жесткие, и сжатие структуры происходит за счет комбинации вращений или наклонов тетраэдров вокруг общих мостиковых кислорода. У α -кварцеподобного GeO_2 сжатие происходит за счет наклона тетраэдров, при этом искажения каждого тетраэдра из-за изменений углов $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ имеют важное значение. Это является побудительным мотивом для выбора германатов в качестве аналогов силикатов при исследовании процессов, происходящих при высоких давлениях: превращение $\alpha\text{-SiO}_2$ в структуру рутила происходит при давлении 10 ГПа, в то время как эквивалентное превращение α -кварцеподобного GeO_2 в рутилоподобную фазу диоксида германия происходит при давлении $\sim 1.8\text{--}2.2$ ГПа и температуре 417 К [4].

В таблице приведены некоторые свойства диоксида германия.

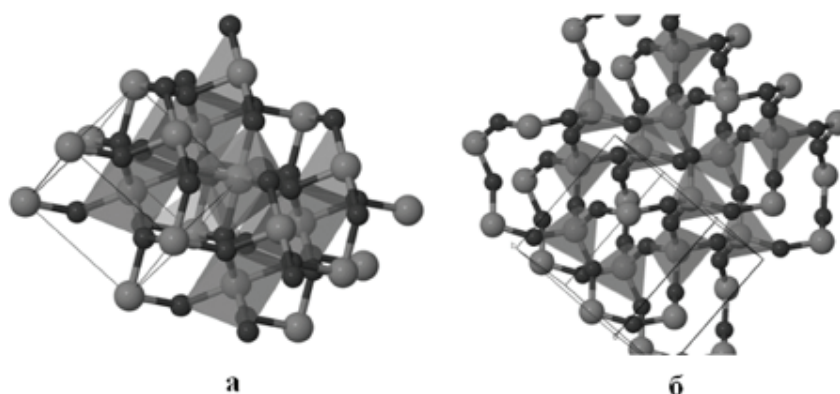


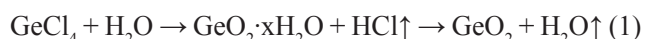
Рис. 2. Структура диоксида германия: а) тетрагонального (рутилоподобная фаза); б) гексагонального (α -кварцеподобная фаза): большие шары – атомы германия, маленькие шары – атомы кислорода.

Физические свойства диоксида германия

Свойство	GeO ₂
Цвет	Белый [4]
Молекулярная масса, г/моль	104.61 [4]
Температура: полиморфного перехода, T_{irs} , °C	1035 [6]
плавления, T_{fus} , °C	1116 [6]
кипения, T_b , °C	1200 [4]
$-\Delta_f H^{298}$, кДж/моль	579.00 [6]
$-\Delta_f S^{298}$, Дж/моль·К	196.53 [6]
$-\Delta_f G^{298}$, кДж/моль	521.31 [6]
$\Delta_{irs} H$, кДж/моль	20.92 [6]
$\Delta_{irs} S$, Дж/моль·К	15.994 [6]
$\Delta_{fus} H$, кДж/моль	12.552 [6]
$\Delta_{fus} S$, Дж/моль·К	9.037 [6]
Полиморфные модификации: тетрагональная фаза (<i>P42/mnm</i>) гексагональная фаза (<i>P3₁21</i>)	$a=4.397 \text{ \AA}$, $c=2.862 \text{ \AA}$, $Z=2$, $V=55.36 \text{ \AA}^3$ [7] $a=4.985 \text{ \AA}$, $c=5.648 \text{ \AA}$, $Z=3$, $V=121.55 \text{ \AA}^3$ [8]
Плотность, г/см ³ : тетрагональная фаза гексагональная фаза	6.28 [7] 4.29 [8]
Растворимость в воде: тетрагональная модификация гексагональная модификация	не растворима (0.04–0.1 г/л) [4] 3.5–4.3 г/л (20–25°C) [4]

Как видно из таблицы, химические свойства тетрагональной, гексагональной, а также аморфной фазы диоксида германия различны. Наиболее близки свойства у гексагональной и аморфной модификаций [3].

Одним из самых распространенных способов получения диоксида германия является гидролиз тетрахлорида с последующей промывкой спиртом, сушкой и прокаливанием получившегося GeO₂·xH₂O. Полное обезвоживание гидратированного диоксида германия достигается при 900°C [3] по уравнению реакции:



Полученный таким образом диоксид германия содержит до 30% воды и является смесью гексагонального и аморфного GeO₂. При нагревании аморфная фаза переходит в кристаллическую, обычно гексагональную [4].

Целью работы является разработка метода синтеза гидроксида германия(IV), отличающегося высоким (по сравнению с методом гидролиза) содержанием диоксида и являющегося предшественником синтеза функциональных материалов на основе диоксида германия, а также исследование физико-химических свойств полученного гидроксида.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ в работе использованы тетраиодид германия (о.с.ч.) и водный раствор

аммиака (о.с.ч. 25-5).

Гидроксид германия(IV) получали гетерофазным взаимодействием тетраиодида германия с раствором аммиака концентрацией 6.0–9.5 моль/л по реакции:



Содержание германия в пересчете на GeO₂ в гидроксиде германия определяли гравиметрическим методом при прокаливании гидроксида до диоксида GeO₂ при температуре 1000°C.

Дифференциально-термический анализ (ДТА-ДТГ) образцов проводили на воздухе на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия) с одновременной записью четырех кривых: дифференциальной (ДТА), температурной (Т), дифференциально-термогравиметрической (ДТГ) и интегральной кривой изменения массы (ТГ) с использованием программно-аппаратного комплекса, разработанного ООО ИП «Тетран», в среде LabVIEW 8.21 фирмы National Instruments, Остин, Техас, США. Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП-1) с погрешностью ± 5°C в интервале температур 20–1300°C при скорости нагрева 15°C/мин, используя в качестве стандарта α-Al₂O₃.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Shimadzu XDR 600 (излучение CuK_α, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0.02°, экспозиция 10 с) режимы в

интервале углов $2\theta=5-80^\circ$). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD – JCPDS.

Расчет рентгеновской плотности проводили по формуле [8]:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{M \cdot Z \cdot 1.66}{V} \quad (3)$$

M – молекулярная масса, г/моль;

Z – число формульных единиц;

V – объем элементарной ячейки, \AA^3 .

ИК-спектры поглощения в области $3600-400 \text{ см}^{-1}$ снимали на спектрометре Specord M 80 с использованием методики прессования таблеток анализируемого вещества с KBr. Погрешность при регистрации частот не превышала $3-4 \text{ см}^{-1}$.

Гранулометрический анализ (расчет функции распределения частиц по размерам) выполняли с помощью лазерного анализатора частиц DelsaNano фирмы Beckman Coulter, позволяющего дифракционным методом определять распределение частиц по размерам в диапазоне от 0.6 нм до 7 мкм .

Отжиг образцов проводили в лабораторной печи ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н». Погрешность автоматического регулирования при номинальной температуре составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Суть гетерофазного метода заключается во взаимодействии твердой соли металла с концентриро-

ванным раствором аммиака. При этом происходит образование гидроксида, которое не сопровождается растворением исходной соли. Взаимодействие происходит на поверхности твердой фазы, на ней образуется слой гидроксида. В ходе реакции происходит как замещение кислотного остатка твердой соли металла гидроксид-ионом, так и превращение координированной воды в ОН-группы при отщеплении протона в щелочной среде, что и приводит к образованию кристаллоподобных, но аморфных гидроксидов. Гетерофазные реакции протекают с большой скоростью при комнатной температуре и завершаются в течение нескольких минут. Образуются плотные хорошо фильтрующиеся порошки, легко отмывающиеся от примесей и сохраняющие высокую реакционную способность [9, 10].

В отличие от гидролиза хлоридов в объеме раствора [3], гетерофазное взаимодействие позволяет получить хорошо фильтрующийся осадок гидроксида германия(IV) с высоким содержанием диоксида и низким содержанием иодид-иона (использовали качественную реакцию).

Полученный гидроксид представлял собой рассыпчатый белый порошок. Согласно результатам гравиметрического анализа, содержание в нем диоксида германия составляло 85.7% масс.

Термолиз гидроксида германия(IV) изучали в интервале температур $20-1200^\circ\text{C}$. На рис. 3 представлены результаты дифференциально-термического анализа.

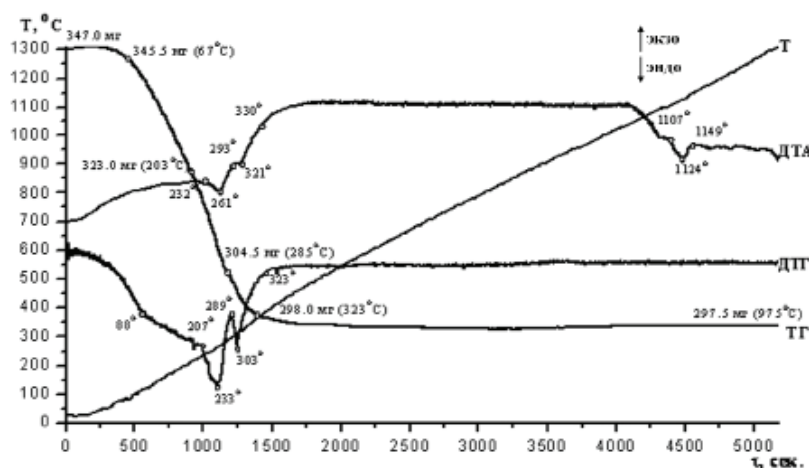


Рис. 3. Термограммы нагревания гидроксида германия (содержание GeO_2 – 85.7% масс.%).

На кривой ДТА наблюдаются два эндозффекта: при 260°C и 320°C (рис. 3), отвечающие ступенчатой убыли воды. К 350°C наблюдается ее полное удаление.

В условиях эксперимента методом ДТА–ДТГ зафиксировать эффект, отвечающий переходу тетрагональной модификации диоксида германия в гексагональную, не удалось.

В интервале температур $1107-1149^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект, отвечающий процес-

су плавления диоксида германия, который согласуется с литературными данными (см. табл. 1).

Помимо оксогрупп гидроксид германия(IV), содержит гидроксо- и аквагруппы, что подтверждается методом ИК-спектроскопии для самого гидроксида и продуктов его термолиза (рис. 4).

В ИК-спектрах исходного и отожженного при 330°C (температура окончания эндозффекта на кривой ДТА, рис. 3) гидроксида германия наблюдается

много схожих полос поглощения, в частности, широкая полоса поглощения в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с максимумом при $\sim 3468\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена

к валентным колебаниям гидроксогрупп и воды (рис. 4-а и 4-б) [11, 12].

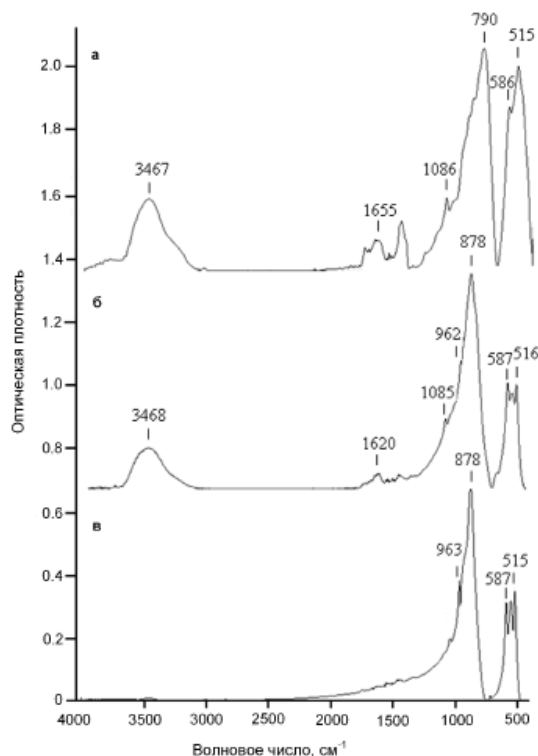


Рис. 4. ИК-спектры поглощения гидроксида германия(IV): а) исходного; б) отожженного при 330°C ; в) отожженного при 800°C .

В области $1660\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ поглощение обусловлено деформационными колебаниями молекул координационно-связанной или адсорбированной воды [11, 12].

Поглощение в области $\sim 1085\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах можно отнести к деформационным колебаниям ОН-групп [11, 12].

Полосы поглощения в области $1000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ отвечают собственным колебаниям решетки оксидов. В частности, полоса при $\sim 878\text{ см}^{-1}$ отвечает асимметричным колебаниям Ge–O–Ge диоксида германия гексагональной модификации. Наблюдаются эти колебания у образцов гидроксида германия(IV), подвергнутых термической обработке (рис. 4-б и 4-в), в то время как на ИК-спектрах исходного соединения присутствует полоса поглощения при 790 см^{-1} , характерная для асимметричных колебаний Ge–O–Ge диоксида германия тетрагональной модификации (рис. 4-а). Колебаниям Ge–O для всех образцов отвечают полосы поглощения при 963 , 587 и 515 см^{-1} [13–16].

При нагревании гидроксида германия(IV) свыше 300°C интенсивность полосы при 1085 см^{-1} и полос в области $1660\text{--}1620$ и $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах уменьшается, вследствие удаления воды.

Для идентификации полученных фаз диоксида германия проведено рентгенофазовое исследование образцов гидроксида германия(IV) и продуктов его термолитиза (при 330°C , 800°C и 1200°C). Гидроксид

отжигали в течение 15 ч. На рис. 5 и 6 представлены дифрактограммы гидроксида германия и продуктов его термической обработки. Рентгенофазовый анализ показал, что гидроксид германия и продукт его термической обработки при 330°C представляют собой аморфные фазы, находящиеся в смеси с тетрагональной и гексагональной модификациями (рис. 5).

В случае термической обработки гидроксида германия(IV) при 800°C и 1200°C (рис. 6) наблюдается образование гексагональной модификации диоксида германия, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Однако для продукта, отожженного при 800°C , на дифрактограмме присутствуют три пика, относящиеся к тетрагональной модификации диоксида германия. Для гексагональной фазы диоксида германия произведены расчеты параметров элементарной ячейки и рентгеновской плотности, которые составляют:

GeO_2 (получен при термической обработке гидроксида германия(IV) при 800°C): $a = 4.988 \pm 0.003\text{ \AA}$; $c = 5.647 \pm 0.001\text{ \AA}$; $V = 121.67\text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент}} = 4.28\text{ г/см}^3$;

GeO_2 (получен при термической обработке гидроксида германия(IV) при 1200°C): $a = 4.981 \pm 0.004\text{ \AA}$; $c = 5.652 \pm 0.006\text{ \AA}$; $V = 121.44\text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент}} = 4.29\text{ г/см}^3$.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными картотеки ICDD-JCPDS для GeO_2 гексагональной сингонии ($a = 4.985\text{ \AA}$; $c = 5.647\text{ \AA}$; $V = 121.52\text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент}} = 4.29\text{ г/см}^3$).

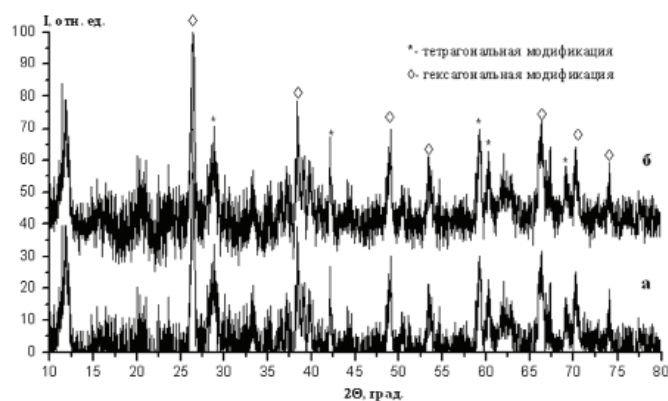


Рис. 5. Дифрактограмма гидроксида германия(IV): а) исходного; б) отожженного при 330°C.

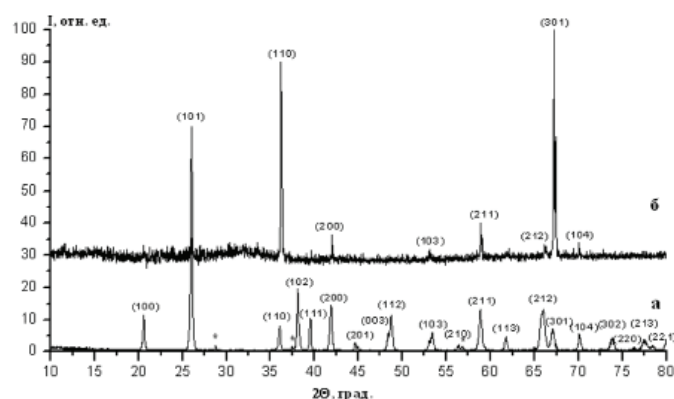
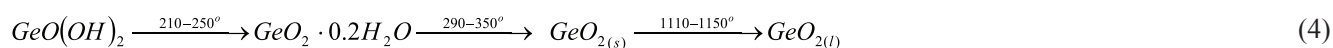


Рис. 6. Дифрактограмма диоксида германия (гексагональной модификации), полученного термической обработкой гидроксида германия(IV): а) при 800°C (звездочкой отмечена тетрагональная фаза диоксида германия); б) при 1200°C.

Совокупность результатов исследования, выполненных методами ДТА–ДТГ, РФА и ИК-спектроскопии, позволила предложить формулу полу-

чившегося гидроксида германия(IV) как $\text{GeO}(\text{OH})_2$ и схему его термического разложения:



Проведено исследование влияния термической обработки на размер частиц гидроксида и диоксида германия, полученного при термической обработке гидроксида при 800°C (рис. 7).

Как видно из рис. 7-а, основной фракцией гидроксида германия(IV) являются частицы размером

0.3–0.4 мкм (~90%). В результате термической обработки гидроксида происходит укрупнение частиц за счет процессов агрегации. У диоксида германия, полученного при 800°C, основной фракцией являются частицы размером 0.7–1.0 мкм (~95%).

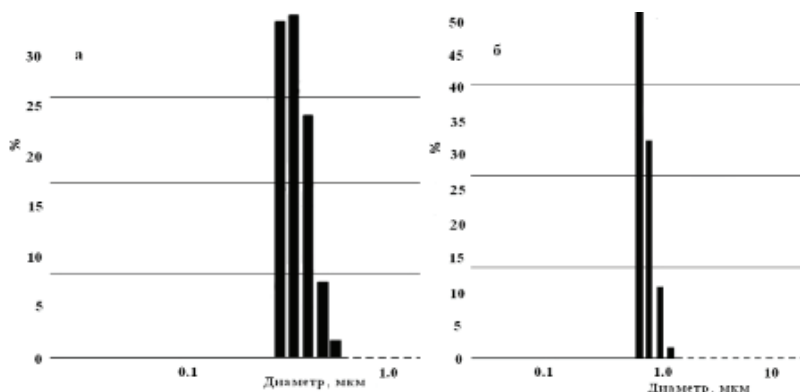


Рис. 7. Распределение по размеру частиц гидроксида германия(IV) (а) и диоксида германия, полученного термической обработкой гидроксида при 800°C (б).

Выводы

1. Гетерофазным методом получен гидроксид германия $\text{GeO}(\text{OH})_2$ с высоким содержанием диоксида (GeO_2 – 85.7% масс.). Содержание воды в синтезированном гидроксиде – в 2 раза меньше, чем в гидроксиде германия, получаемом методом гидролиза его тетраиодида.

2. С использованием комплекса методов (ХА, РФА, ДТА–ДТГ, ИК-спектроскопия, гранулометрия) исследованы физико-химические свойства гидроксида германия и продуктов его термолитического разложения. Показано, что он представляет собой смесь аморфной, гексагональной и тетрагональной фаз; дальнейшая последовательность фазовых превращений приводит к образованию гексагональной модификации диоксида германия.

3. Предложена схема термического разложения гидроксида германия. Рассчитана рентгеновская плотность диоксида германия гексагональной модификации – $4.29 \pm 0.01 \text{ г/см}^3$.

4. Результаты гранулометрического анализа показали, что в исходном гидроксиде германия(IV) основной фракцией являются частицы размером 0.3–0.4 мкм (~90%). Отжиг гидроксида при 800°C приводит к укрупнению частиц – возрастает доля частиц размером 0.7–1.0 мкм (~95%).

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы фундаментальных исследований (проект № 15-03-04436).

Список литературы:

1. Naumov A.V. // *Rus. J. Non-Ferrous Metals*. 2007. V. 48. № 4. P. 265–272.
2. Buttermann W.C., Jorgenson J.D. Germanium: Mineral Commodity Profiles. Open-File Report 2004-1218. US Geological Survey, 2005. 22 p.
3. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2009. 286 с.
4. Micoulaut M., Cormier L., Henderson G.S. // *J. Physics: Condensed Matter*. 2006. V. 18. № 45. P. R753–R784.
5. Thermodynamic Properties of Compounds, GeI4 to Ge3N4 / Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2000. V. 19. Subvolume A3. P. 401–409.
6. Baur W.H., Khan A.A. // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 1971. V. 27. № 11. P. 2133–2139.
7. Uno R., Ozawa H., Yamanaka T., Morikawa H., et al // *Australian J. Physics*. 1988. V. 41. № 2. P. 133–144.
8. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 386 с.
9. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.,

Коровин С.С. // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2000. № 3. С. 28–31.

10. Сахаров В.В., Иванова Н.Е., Коровин С.С., Захаров М.А. // *Ж. неорганической химии*. 1974. Т. 19. № 3. С.579–584.

11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 411 с.

12. Yuhnevich G.V. // *Rus. Chemical Reviews*. 1963. V. 32. № 11. P. 619–645.

13. De Gryse O., Vanmeerbeek P., Vanhellemont J., Clauws P. // *Physica B: Condensed Matter*, 2006. V. 376–377. P. 113–116.

14. Lippincott E.R., Van Valkenburg A., Weir C.E., Bunting E.N. // *J. Research of the National Bureau of Standards*, 1958. V. 61. № 1. P. 61–70.

15. Drugoveiko O.P., Evstrop'ev K.K., Kondrat'eva B.S., Petrov Yu.A., Shevyakov A.M. // *J. Applied Spectroscopy*. 1975. V. 22. № 2. P. 191–193.

16. Dowling S. The Investigation of Germanium Based Compounds, Transition Metals and Isoflavones within Foods / A dissertation for the degree of Doctor Philosophy. Waterford, 2010. 232 p.

References:

1. Naumov A.V. // *Rus. J. Non-Ferrous Metals*. 2007. V. 48. № 4. P. 265–272.
2. Buttermann W.C., Jorgenson J.D. Germanium: Mineral Commodity Profiles. Open-File Report 2004-1218. US Geological Survey, 2005. 22 p.
3. Shpirt M.Ya. Fiziko-himicheskie i tekhnologicheskie principy proizvodstva soedinenij germaniya (Physico-chemical and technological principles of production of compounds Germany). Apatity: Izd-vo Kol'skogo nauchnogo centra RAN, 2009. 286 p.
4. Micoulaut M., Cormier L., Henderson G.S. // *J. Physics: Condensed Matter*. 2006. V. 18. № 45. P. R753–R784.
5. Thermodynamic Properties of Compounds, GeI4 to Ge3N4 / Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2000. V. 19. Subvolume A3. P. 401–409.
6. Baur W.H., Khan A.A. // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 1971. V. 27. № 11. P. 2133–2139.
7. Uno R., Ozawa H., Yamanaka T., Morikawa H., et al // *Australian J. Physics*. 1988. V. 41. № 2. P. 133–144.
8. Shaskol'skaya M.P. Kristallografiya (Crystallography). M.: Vysshaya Shkola Publishers, 1984. 386 p.
9. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V., Korovin S.S. // *Proceedings of Higher School. Nonferrous Metallurgy*. 2000. № 3. P. 28–31.
10. Saharov V.V., Ivanova N.E., Korovin S.S., Zaharov M.A. // *Russ. journal of inorg. Chem.*. 1974.

V. 19. № 3. P. 579–584.

11. Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij* (Infrared spectra of inorganic and coordination compounds): (trans. From English). M.: Mir, 1966. 411 p.

12. Yukhnovich G.V. // *Rus. Chemical Reviews*. 1963. V. 32. № 11. P. 619–645.

13. De Gryse O., Vanmeerbeek P., Vanhellemont J., Clauws P. // *Physica B: Condensed Matter*, 2006. V. 376–377. P. 113–116.

14. Lippincott E.R., Van Valkenburg A., Weir C.E., Bunting E.N. // *J. Research of the National Bureau of Standards*. 1958. V. 61. № 1. P. 61–70.

15. Drugoveiko O.P., Evstrop'ev K.K., Kondrat'eva B.S., Petrov Yu.A., Shevyakov A.M. // *J. Applied Spectroscopy*. 1975. V. 22. № 2. P. 191–193.

16. Dowling S. *The Investigation of Germanium Based Compounds, Transition Metals and Isoflavones within Foods: A dissertation for the degree of Doctor Philosophy*. Waterford, 2010. 232 p.